PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM INSTYTUTU BADAŃ NAUKOWYCH I TECHNICZNYCH „METAN“ WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIG. I OŚWIEC. PUBL.

NR. 2. LWÓW, LUTY 1922. ROCZNIK VI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

DR. W. DOMINIK.

REAKCJA SCHEELE'GO $2\,NaCl + 4\,PbO + H_2O \rightleftarrows PbCl_2 . 3\,PbO + 2\,NaOH$ W ZASTOSOWANIU DO CHLORKU POTASU.

Było dość wiele prób zastosowania powyższej reakcji do technicznej produkcji ługu sodowego bezpośrednio z soli kuchennej; w niektórych wypadkach były one prowadzone na skalę fabryczną. Historję usiłowań, podejmowanych w kierunku wydoskonalenia tej metody można znaleść w Lungego: „Handbuch d. Sodaindustrie“, t. III, str. 196 (wyd. III). W żadnym jednak wypadku nie udało się nadać metodzie Scheelego formy, któraby ją uczyniła zdolną do konkurencji z pospolicie stosowanemi sposobami produkcji sody. Główną trudność przedstawiała regeneracja tlenku ołowiu, którą usiłowano przeprowadzić zapomocą mleka wapiennego. Ujemną stroną metody jest także konieczność używania wielkich ilości tlenku ołowiu [1]) i wynikająca stąd trudność mechanicznego traktowania masy reakcyjnej, ulegającej łatwo zestaleniu.

[1]) Według Berla i Austerweila potrzeba 40 *gr* PbO na 1 *gr* $NaOH$.

Teoretycznie reakcja ta opracowaną została przez Berla i Austerweila, [1]) którzy naogół wypowiadają się przychylnie o technicznych możliwościach metody, jakkolwiek ich wniosek co do możliwości regeneracji tlenku ołowiu z zasadowego chlorku zapomocą mleka wapiennego uważałbym za zbyt optymistyczny i wcale niepotwierdzony ich doświadczeniami.

Bądźcobądź wymieniona praca wykazała, iż przebieg samej reakcji

$$4\,PbO + 2\,NaCl + H_2O \rightleftarrows 3\,PbO\,,PbCl_2 + 2\,NaOH$$

jest wcale korzystny i gdyby się udało usunąć lub ominąć wspomniane ujemne strony, to techniczne zastosowanie nie byłoby pozbawione widoków powodzenia. Należy bowiem przyznać, że reakcja ta pozwala (według wymienionej pracy) przeprowadzić nasycony roztwór soli kuchennej na zimno w jednej trzeciej na wodorotlenek sodowy (*ca* 66 *gr* $NaOH$ w litrze) bez zużycia poważniejszych ilości energji; co np. w porównaniu z metodami elektrolitycznemi jest dużym zyskiem, jeśli się zważy, że na chlor nie zawsze jest dostateczne zapotrzebowanie.

Poszukiwanie metody otrzymywania $NaOH$ względnie Na_2CO_3 nie jest obecnie zupełnie aktualnem wobec rozkwitu metody Solway'a i metod elektrolitycznych. Jeśli chodzi jednak o odpowiednie związki potasu, sprawa przedstawia się nieco inaczej. Poza sposobem elektrolitycznem niema żadnej metody prostej, któraby prowadziła do potażu. Metoda Engla i Prechta przez podwójny węglan magnezowo-potasowy wymaga bardzo skrupulatnego nadzoru i dlatego wszystkie nowe fabryki potażu z chlorku potasowego wybierają metodę elektrolityczną. Metoda Leblanc'a również jest zanadto skomplikowana, aby mogła obecnie współzawodniczyć z elektrolizą.

Powyższe pobudki skłoniły mię do przeprowadzenia badań, jak przedstawiałaby się wymiana między chlorkiem potasowym i tlenkiem ołowiu, która w razie udania się miałaby odrazu tę wyższość nad reakcją z chlorkiem sodu, że ze względu na większy ciężar cząsteczkowy KOH zużywałoby się na tę samą ilość ługu znacznie mniej tlenku ołowiu.

Zazaz przy pierwszych próbach okazało się, że reakcja zachodzi łatwo, że jednak mieszaniny, zawierające około 30 *gr* i więcej PbO na 100 cm^3 roztworu po pewnym czasie tężeją na twardą masę, którą trudno przerabiać. Dlatego przy dalszych doświadczeniach brałem nie więcej jak 20 *gr* PbO na 100 cm^3 roztworu chlorku, a odsączony po reakcji alkalicznej roztwór, zadawałem nowemi ilościami PbO, aż do osiągnięcia stanu równowagi. Przebieg reakcji objawiał się zmianą w wyglądzie dodanego tlenku ołowiu. Po dodaniu sproszkowanego tlenku ołowiu do roztworu KCl wstrząsałem zawiesinę w zamkniętej kolbce szklanej w temp. pokojowej, przyczem po kilku minutach tlenek nabierał wyglądu kłaczkowatego i zwiększał swoją objętość. Równocześnie mętna początkowo ciecz klarowała się. Po dłuższym

---

[1]) Z. f. Elektrochemie 1907. S. 165.

czasie (*ca* 15 minut) kłaczkowaty osad stawał się stopniowo z żółtego białym, a objętość jego rosła dalej aż mniej więcej po upływie $^1/_2$—1 godziny reakcja była zakończona. Objętość osadu i koncentracja ługu przestały się zwiększać.

Podgrzanie przyspieszało przebieg reakcji, jednakowoż przy temp. pokojowej reakcja zachodziła wcale prędko zwłaszcza, gdy w roztworze znajdowała się już pewna ilość gotowego ługu.

W doświadczeniach chodziło o trzy rzeczy:

1. Ile części *PbO* potrzeba praktycznie do otrzymania 1 części *KOH*.
2. Ile procent chlorku udaje się przemienić na ług o różnych koncentracjach.
3. Czy regeneracja *PbO* zapomocą *CaO* jest technicznie możliwa.

Teoretycznie według równania

$$4\,PbO + 2\,KCl = PbCl_2 . 3\,PbO + 2\,KOH$$

wypada zapotrzebowanie 896 *gr PbO* na 112 *gr KOH*, t. j. 8 *gr PbO* na 1 *gr KOH*.

Aby się zorjentować co do zapotrzebowania *PbO* zrobiono następujące doświadczenie:

100 cm^3 roztworu nasyconego tlenkiem ołowiu z poprzedniej operacji o koncentracji 0,625 *n* ługu i *ca* 2,5 *n KCl* zadano 20 *gr* suchego *PbO* i wstrząsano *ca* 1 godzinę. Po odsączeniu osadu przesącz był 0,808 normalny względem ługu, czyli powstało razem (0,808—0,625).100.0,056=1,025 *gr KOH*, a więc na 1 *gr KOH* zużyło się 19,5 *g PbO*.

W drugim podobnym doświadczeniu wzięto roztwór o takiej samej początkowej koncentracji ługu 0,625 *n* i koncentracji chlorku przeszło 2,5 *n*, i wstrząsano 100 *ccm* z 20 gramami około 1 godz., poczem zostawiono na noc. Na drugi dzień znowu wstrząsano przez dłuższy czas. Razem roztwór był w tym wypadku około 24 godziny w zetknięciu z osadem. Po tym czasie koncentracja ługu wzrosła na 0,856 *n*, czyli razem przybyło ługu 0,231.100.0,056=1,294, czyli na 1 część *KOH* potrzeba było 15,5 *gr PbO*.

Jeśli weźmiemy pod uwagę, że przy zastosowaniu zasady przeciwprądu możnaby tlenek ołowiu utrzymywać przez dłuższy czas z roztworem coraz słabszym względem ługu, to drugie doświadczenie można uważać za miarodajne, czyli, że należałoby się liczyć w praktyce ze zużyciem tlenku ołowiu dwa razy większym od teoretycznego, t. j. około 16 *gr PbO* na 1 *gr KOH*. Przy dobrem rozcieraniu osadu należałoby się spodziewać, że zużycie *PbO* znacznie się zbliży do teoretycznego, ponieważ reakcję w jej dalszem przebiegu hamuje wydzielony powierzchniowo zasadowy chlorek, zasłaniając dalsze ilości *PbO* przed działaniem roztworu.

Chcąc odpowiedzieć na drugie pytanie, należało osiągnąć stan równowagi między ługiem i chlorkiem, t. j. należało znaleźć taką koncentrację ługu, która się już przy danem stężeniu *KCl* nie zwiększa pod działaniem

nowych ilości *PbO*. Dla zdobycia dat orjentacyjnych wzięto po 100 cm^3 z czterech rodzajów roztworów o koncentracjach następujących:

	KOH	*KCl*
1)	1 *n*	2 *n*
2)	0,75 *n*	1,3 *n*
3)	0,5 *n*	1,1 *n*
4)	0,30 *n*	0,7 *n*

Każdą z tych próbek wstrząsano z 20 *gr* *PbO*, a po przesączeniu oznaczono w każdej koncentrację ługu i chlorku. Aby uniknąć wpływu rozpuszczonego *PbO* na miareczkowanie ługu wykonywano oznaczenia w ten sposób, że z pewnej objętości wydzielano ołów przez zagotowanie ze znaną objętością mianowanego roztworu $KHCO_3$, przesącz miareczkowano kwasem, potrącano dodaną ilość $KHCO_3$ i pozostałość liczono jako *KOH*. Dla oznaczenia chloru zadawano próbkę roztworu dwuwęglanem w nadmiarze [1]) i miareczkowano azotanem srebra wobec chromianu. Znaleziono koncentracje następujące:

	KOH	*KCl*	Jako ług jest w równoważnikach
1)	1,22 *n*	1,76 *n*	41% potasu
2)	0,97 *n*	1,32 *n*	42,4% „
3)	0,74 *n*	0,88 *n*	45,7% „
4)	0,56 *n*	0,43 *n*	56.6% „

Gdyby osiągnięte koncentracje przedstawiały stany równowagi, wtedy trzecia kolumna tabeli, wyrażająca ile % potasu znajduje się w roztworze, jako *KOH*, przedstawiałaby równocześnie maksymalny stopień przemiany chlorku potasu na ług. Porównując jednak koncentracje po reakcji z koncentracjami roztworów pierwotnych widzimy wszędzie przybytek ługu powyżej 0,2 równow./litr, to znaczy, że w każdym wypadku cała ilość *PbO* została zużyta. Prawdopodobne więc było przypuszczenie, że jeszcze stan równowagi nie został osiągnięty.

Wobec tego wzięto nowy szereg roztworów, w których stosunek ługu do chlorku był zbliżony do ostatnio otrzymanych rezultatów:

	KOH	*KCl*
1)	1,79 *n*	2,50 *n*
2)	1,30 *n*	1,80 *n*
3)	0,68 *n*	0,95 *n*
4)	0,06 *n*	0,40 *n*
5)	0,0 *n*	0,12 *n*

---

[1]) Dla usunięcia z roztworu ołowiu, który przeszkadza w miareczkowaniu, tworząc barwne chromiany ołowiu.

Na 100 *ccm* każdego z tych roztworów dodano po 20 *gr* PbO i wstrząsano przez dłuższy czas. Po przesączeniu oznaczono w każdej próbce alkaliczność, chlor i ołów przez wydzielenie siarczkiem sodowym, przemienienie na siarczan i zważenie jako taki. Z alkaliczności, oznaczonej przez miareczkowanie normalnym kwasem solnym wobec metyloranżu potrącono znalezioną ilość ołowiu i resztę obliczono jako KOH[1]).

Koncentracja poszczególnych składników w roztworach była następująca:

	KCl	alkaliczność całkowita	koncentracja PbO w równoważn. na litr.	KOH	KOH w %-ach równoważn. K
1)	2,40 *n*	1,98 *n*	0,078 *n*	1,90 *n*	44,2%
2)	1,65 *n*	1,52 *n*	0,050 *n*	1,47 *n*	47,1%
3)	0,79 *n*	0,87 *n*	0,0246 *n*	0,845 *n*	51,7%
4)	0,21 *n*	0,258 *n*	0,0034 *n*	0,255 *n*	54,8%
5)	0,050 *n*	0,069 *n*	0,0023 *n*	0,067 *n*	57,3%

Porównując koncentrację ługu przed i po reakcji widzimy, że z wyjątkiem Nr. 4 przybytek ługu wynosi znacznie mniej niż 0,2 równoważnika na litr, a tylko w próbce Nr. 4 prawie 0,2. Wobec tego, że dodana ilość tlenku ołowiu wystarczała na podniesienie koncentracji ługu o przeszło 0,2 *n* w 100 *ccm*, można twierdzić, że stan równowagi został osiągnięty. Zwłaszcza w próbkach Nr. 1 i Nr. 5 widać było znacznie mniejszy przyrost objętości osadu niż w poprzednich doświadczeniach.

W ostatnim szeregu pionowym zamieszczonej tabelki mamy więc podany w procentach maksymalny stopień przemiany KCl na KOH przy różnych koncentracjach.

Kwestję możności regenerowania PbO zapomocą CaO rozstrzyga również wynik ostatniego doświadczenia.

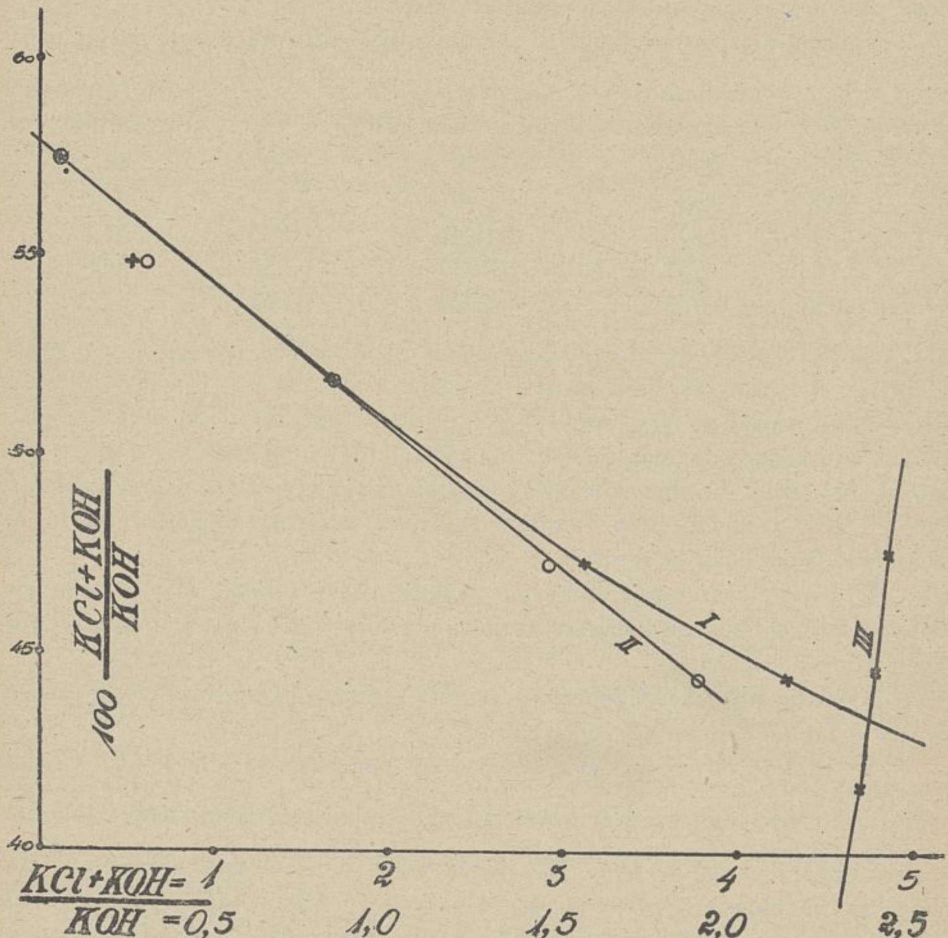
W próbce Nr. 5 w stanie równowagi koncentracja jonów $OH\dot{}:Cl$ była jak $\frac{0,067}{0,050}$. Nasycony roztwór wodorotlenku wapnia jest na ziarno 0,045 normalny względem jonów OH. Najwyższa więc koncentracja jonów Cl, jaka może się znajdować w równowadze z nasyconym roztworem wapna w temp. pokojowej wynosi 0,033 równoważnika na litr. Przez użycie mleka wapiennego nic się nie zyska, gdyż koncentracja w fazie płynnej pozostanie niezmieniona. Regenerować PbO możnaby więc tylko zapomocą wody wapienej a nie mleka wapiennego, wtedy jednak potrzebne byłyby ogromne ilości wody, mianowicie na 1000 *kg* KOH 60.000 litrów wody, co w zupełności wyklucza techniczne przeprowadzenie tego zadania.

Zanim omówię możność regenerowania PbO innemi sposobami pragnę

[1]) Tlenek ołowiu, jako silna zasada daje się dobrze miareczkować kwasem w obecności metyloranżu.

zwrócić uwagę na wnioski, dające się jeszcze wyciągnąć z ostatniego doświadczenia.

W tym celu wykreślimy krzywą I (zob. ryc. na str. 30) przez punkty, otrzymane w ostatnim doświadczeniu. Weźmy jako odcięte koncentracje potasu w równoważnikach gramowych *K* na litr, co będzie oznaczać równo-



cześnie początkową koncentrację chlorku potasu, zaś jako rzędne stopnie zamiany na ług w procentach. Przedewszystkiem widać z wykresu, że punkt IV nie zgadza się z przebiegiem krzywej i wykazuje mniejszy stopień zamiany niżby wypadało z położenia innych punktów. Widocznie było tutaj zamało *PbO*, co się zgadza z tem, że przybytek *KOH* w tem doświadczeniu był największy.

Dalej widać, że w miarę zwiększania się koncentracji ogólnej stopień zamiany na ług stale maleje. Gdy za odcięte przyjmiemy koncentracje ługu,

to zależność stopnia przemiany od koncentracji ługu wyraża się linją prostą (II). Z równania reakcji wypadałoby, że stosunek jonów *OH* do jonów *Cl* powinienby być wielkością stałą [1])

$$K = \frac{OH'}{Cl'}$$

W takim razie jednak stopień przemiany chlorku na ług powinien być dla danej temperatury wielkością stałą, niezależną od koncentracji. W pierwszej chwili nasuwałoby się przypuszczenie, że istotnie równanie powyższe jest spełnione, i że pod wpływem zwiększającej się koncentracji ługu stopień dysocjacji *KCl* zmniejsza się tak bardzo, że stosunek $\frac{KOH}{KCl}$ staje się znacznie większem od $\frac{OH'}{Cl'}$. Jest to jednak zupełnie nieprawdopodobnem, ponieważ stopień dyssocjacji maleje z koncentracją dla każdego z tych elektrolitów w obchodzących nas granicach prawie jednakowo, a nawet dla ługu nieco szybciej. Należy więc przypuszczać, że i w mieszaninie obydwóch dyssocjacja zmienia się równomiernie, albo że szybciej maleje dla ługu.

Przewidywana stąd zmienność *K* powinnaby być przeciwnego znaku.

Właściwego powodu szukać należy w zmianie koncentracji związków ołowiu czynnych w reakcji. Omawiana reakcja polega jak i inne podobne na tem, że łatwiej rozpuszczalny *PbO* przechodzi na trudniej rozpuszczalny zasadowy chlorek. Jeżeliby się z jakiegoś powodu rozpuszczalność *PbO*, albo ściślej mówiąc jego osiągalna koncentracja zmniejszyła, to i stopień wymiany się zmniejszy, gdyż równocześnie wartość $K = \frac{OH'}{Cl'}$ zmaleje.

Wiadomo jednak, że roztwór *PbO* w ługu należy uważać za sól kwasu *HPbOOH* i widocznie im większa koncentracja ługu tem więcej *PbO* występuje jako sól *HPbOOK*, a tylko mała ilość pozostaje jako $Pb{<}^{OK}_{OH}$, która to odmiana reaguje dalej z chlorkiem. W ten sposób tłumaczyłby się również fakt, że koncentracja ołowiu w roztworze poreakcyjnem w miarę postępu reakcji zwiększa się znacznie.

Gdy przyjmiemy, że stopień wymiany zależy od koncentracji ługu według prostej $\frac{[OH]}{[OH]+[Cl]} = y = 0{,}578 - 0{,}074\,[OH]$, to zależność wartości *K* od tejże koncentracji przedstawia się w postaci:

$$K = \frac{OH}{Cl} = \frac{1}{0{,}422 + 0{,}074\,[OH]} - 1.$$

---

[1]) Teoretyczną stronę reakcji uwzględnia obszernie przytaczana praca Berla i Austerweila.

K przyjmuje wartość 1 dla $[OH'] = 1{,}05\ n$. Wtedy stopień przemiany wynosi 50%. Przy mniejszych stężeniach k jest większe od 1 i stopień przemiany odpowiednio większy. Przy wyższych koncentracjach k maleje, i stopień wymiany się zmniejsza, jednakowoż dla celów technicznych właśnie ten przedział jest ważniejszy, uzyskując bowiem większe stężenie ługu, oszczędza się na odparowywaniu roztworów.

Maksymalna osiągalna koncentracja ługu przy danej temperaturze uwarunkowanna jest rozpuszczalnością chlorku przy tej temperaturze i tej koncentracji ługu.

Rozpuszczalność chlorku potasu w roztworach ługu przy temp. 20° przedstawia załączona tabelka w równoważnikach gramowych na litr:

KOH	KCl	$KOH+KCl$	$100 \cdot \frac{KOH}{KOH+KCl}$
0,18 n	3,93 n	4,11 n	
0,53 n	3,70 n	4,23 n	
0,89 n	3,42 n	4,31 n	
1,25 n	3,16 n	4,41 n	
1.61 n	2,93 n	4,54 n	35,5
1,96 n	2,75 n	4,71 n	41,6
2,14 a	2,67 n	4,81 n	44,5
2,32 n	2,57 n	4,89 n	47,4

Jeżeli z dwóch ostatnich kolumn sporządzimy wykres III, uważając sumy równoważników za odcięte, zaś procenty równoważnikowe KOH za rzędne, otrzymamy punkt przecięcia z krzywą (1). Odcięcie tego punktu przedstawia nam praktyczne maksimum koncentracji obydwu soli KOH i KCl, do jakiego przy naszej reakcji możemy dojść przy temp. 20° C. Maksimum to wynosi 4,76, a odpowiada mu stopień przemiany 43,3%. Największa więc koncentracja ługu, do jakiej da się dojść tą drogą przy pokojowej temperaturze jest 2,06 n przy równoczesnem stężeniu niezmienionego chlorku potasu 2,70 n.

Wyniki otrzymane przezemnie różnią się nieco od rezultatów pracy Berla i Austerweila. Różnice te są jednak tylko pozorne. Autorzy wymienionej pracy otrzymali na k wartości zmienne, niedające się ująć w wyraźną zależność i przyjęli dla temp. pokojowej jako najprawdopodobniejszą średnią z tych wartości, mianowicie $k = 1{,}022$.

Nieregularność w ich wynikach tłumaczy się jednak tem, że chcieli dojść do stanu równowagi przez zmieszanie naraz potrzebnej ilości PbO z roztworem, co prowadzi do zestalania się masy i utrudnia dojście reakcji do końca. Jednak już z tych cyfr, jakie są do dyspozycji, zwłaszcza przy uwzględnieniu dat, otrzymywanych przy wyższych temperaturach widać, że

zachowanie się $NaCl$ jest zupełnie podobne do zachowania się KCl w stosunku do PbO.

Otrzymane wyniki są bardzo zachęcające, gdyż koncentracje 110 *gr* KOH w litrze dorównuje rezultatom, jakie dają przeważnie metody elektrolityczne. Obecność tlenku ołowiu w ługu zmusza wprawdzie do czyszczenia roztworu przed podgęszczeniem, jednak czyszczenie to można przeprowadzić bardzo łatwo przez dodanie siarkowodoru lub siarczku potasu w ilości równoważnej rozpuszczonemu PbO. Jeśli nieszkodzi mała ilość $NaOH$ w ługu potasowym można wydzielić ołów przez dodanie Na_2S, przez co otrzymałoby się ług potasowy, zawierający *ca* 3% $NaOH$.

Zachodzi teraz pytanie, czy regenerację tlenku ołowiu da się przeprowadzić w sposób wystarczająco tani. Może tutaj wchodzić w grę tylko przemiana na węglan ołowiu i rozkład tego ostatniego przez ogrzanie na PbO i CO_2.

Węglan ołowiu jest jedną z najtrudniej rozpuszczalnych soli ołowiu. Jego rozpuszczalność w cząsteczkach gramowych na litr wynosi $4{,}1 . 10^{-6}$, podczas, gdy rozpuszazalność PbO wynosi *ca* 10^{-3}, zaś zasadowego chlorku $PbCl_2 . 3\,PbO$ — $5{,}9 . 10^{-5}$.

Wobec tego, że iloczyn rozpuszczalności $PbCO_3$ wynosi $17 . 10^{-12}$, wystarczy koncentracja jonów $CO_3 = \frac{17 . 10^{-12}}{0{,}59 . 10^{-4}} = 29 . 10^{-7}$, ażeby zasadowy chlorek ołowiu zaczął się rozkładać na węglan i $PbCl_2$.

Jest więc możliwe przeprowadzenie tlenochlorku na węglan i chlorek zapomocą kwasu węglowego w odpowiedniej koncentracji, czyli pod odpowiedniem ciśnieniem, albo zapomocą kwaśnych soli kwasu węglowego. W razie użycia kwaśnego węglanu przeszedłby i chlorek ołowiu na węglan. Z łatwo rozpuszczalnych kwaśnych węglanów mógłby wchodzić w rachubę tylko węglan amonowy.

Roztwór kwaśnego węglanu amonu już w koncentracji poniżej $^1/_{10}$ *n* rozkłada na zimno zasadowy chlorek ołowiu na węglan, jednakowoż wprowadzenie do reakcji amonjaku, komplikowałoby całą sprawę zpowodu konieczności regenerowania dwu ciał. O ile natomiast amonjaku nie regeneruje się, lecz wydziela z roztworu jako salmiak, sposób ten może mieć zastosowanie.

Z innych węglanów wchodzićby mogły w rachubę węglany magnezu i wapnia. Węglan magnezu jest znacznie łatwiej zozpuszczalny od $CaCO_3$, wchodziłby więc łatwo w reakcję, jednakowoż wymagałby także regenerowania. Najodpowiedniejszem byłby węglan wapnia, którego rozpuszczalność wynosi $1{,}3 . 10^{-4}$ cząsteczek gramowych w litrze, zaś w wodzie, nasyconej bezwodnikiem węglowym o ciśnieniu 1 atm. nawet *ca* 10^{-2}.

Wynika stąd, że roztwory kwaśnego węglanu wapnia, posiadają dostateczną koncentrację jonów kwasu węglowego, aby powodować wydzielanie $PbCO_3$.

Ponieważ wydzielony tlenochlorek ołowiu zawiera na 1 $PbCl_2$ — 3 PbO, więc reakcję należy poprowadzić z ilością $CaCO_3$ równoważną ilość $PbCl_2$ i przeprowadzać tak długo przez mieszaną zawiesinę kwas węglowy, aż tlenek zwiąże się całkowicie na węglan. Reakcja przechodziłaby więc stopniowo i przedstawiałaby się zatem następująco:

$$PbCl_2 . 3\,PbO + Ca(HCO_3)_2 = PbCl_2PbO + PbCO_3Pb(OH)_2 + CaCO_3$$

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

$$PbCl_2 . PbO + Ca(HCO_3)_2 = 2\,PbCO_3 + CaCl_2$$

Niestety reakcja ta również nie nadaje się bardzo do regeneracji, gdyż całkowitą wymianę można osiągnąć zpowodu małej rozpuszczalności $CaCO_3$ tylko w roztworach nie przekraczających stężenia *ca* 5 *gr* $CaCl_2$ w litrze. Przy wyższych koncentracjach rozpuszczalność $CaCO_3$ staje się wskutek obecności jonu $Ca^{\cdot\cdot}$ mniejszą od rozpuszczalności $PbCO_3$ i kierunek reakcji odwraca się.

Jedyną zatem drogą do przemiany zasadowego chlorku na węglan ołowiu, jest działanie węglanem amonowym w obecności nadmiaru kwasu węglowego, wystarczającego do związania całej ilości PbO na węglan obojętny lub przynajmniej węglan zasadowy $Pb(OH)_2 . 2\,PbCO_3$. Przy zastosowaniu przeciwprądu można uzyskać tą drogą kilku procentowy (*ca* 1,5 *n*) roztwór salmiaku, który po podgęszczeniu możnaby jako taki wydzielić w formie stałej i zużytkować. Mocniejsze roztwory trudno osiągnąć zpowodu dużej ilości przerabianego niskoprocentowego pod względem chloru osadu i konieczności dokładnego wymywania. Nie można też używać surowego węglanu amonu z gazowni, zpowodu obecności w nim siarkowodoru.

Przeprowadzenie węglanu ołowiu na tlenek jest rzeczą bardzo prostą. Załączona tabelka przedstawia prężność CO_2 w reakcji:

$$PbCO_3 = PbO + CO_2$$

przy różnych temperaturach według Colsona[1]):

temp.	183^0	210^0	233^0	265^0	280^0	302^0
prężność CO_2	10	32,5	102	300	548	760

Widać z niej, że przez ogrzanie węglanu ołowiu w strumieniu przegrzanej pary do *ca* 250°, można go łatwo przeprowadzić w tlenek.

Jeśli więc wogóle fabryczna produkcja ługu potasowego z chlorku potasu zapomocą PbO byłaby możliwą, to musiałaby się odbywać w sposób następujący: Roztwór KCl należałoby traktować w przeciwprądzie tlenkiem ołowiu, dbając o dobre mieszanie i utrzymując stosunek objętości roztworu do ciężaru PbO, jak 1 m^3/0,2 tonny. Utworzony tlenochlorek musiałby być należycie wymyty wodą, która następnie służyłaby do sporządzania rozworu KCl. Roztwór chlorku, częściowo przemieniony w ług, należy dosycić

[1]) Compt. rend. 140, 865, (1905).

chlorkiem, gdyż w ten sposób osiągnąć można wyższą koncentrację ługu. To samo można osiągnąć przez przygotowanie nasyconego roztworu chlorku w nieco wyższej temperaturze, przyczem jednak reakcja zwłaszcza przy końcu musi się odbywać w temperaturze zwyczajnej; według Berla i Austerweila bowiem równowaga przy wyższej temperaturze jest mniej korzystna.

Otrzymany w reakcji *ca* 2 normalny roztwór ługu z nadmiarem chlorku po wytrąceniu siarkowodorem lub siarczkiem sodowym, względnie potasowym musiałoby się podgęszczać, podobnie jak ługi, otrzymane przez elektrolizę. Wydzielony chlorek potasu szedłby z powrotem do reakcji.

Tlenochlorek ołowiu rozkładałoby się węglanem amonowym w obecności kwasu węglowego, w sposób podobny, jak w reakcji otrzymywania ługu. Amonjak wydostawałoby się jako salmjak, zaś wymyty węglan ołowiu rozkładałoby się w strumieniu pary przegrzanej na PbO i CO_2. Ciepło, zawarte w mieszaninie pary i CO_2 zużytkowałoby się na odparowywanie ługu i podgrzewanie roztworów. Kwas węglowy szedłby z powrotem do zbiornika, z którego mógłby być użyty na nowo do reakcji.

Dla orjentacji, co do zdolności konkurencyjnej tej metody, zestawmy zapotrzebowanie energji przy niej i przy metodzie elektrolitycznej. Weźmy pod uwagę produkcję 100 *kg* KOH na godzinę. Uwzględniwszy, że w pierwszym wypadku dostaje się roztwory, zawierające *ca* 115 *gr* KOH na 1000 *gr* wody, w drugim zaś *ca* 185 *gr* na tę samą ilość, otrzymujemy następujące daty:

	elektrolitycznie	zapomocą PbO
Elektroliza 160 *KW*	240 *kg* węgla	—
Odparowywanie ługu w próżniowarach	7 „ „	58 *kg* węgla
Odparowywanie roztworu $AmCl$ w próżniowarach	—	73 „ „
Rozkład $PbCO_3$ [1]) (2000 *kg*/godz. przy 300° C)	—	40 „ „
Energja mechaniczna *ca* 7 *KW*	—	10 „ „
Razem	277 *kg* węgla	181 *kg* węgla

[1]) Ciepło reakcji przy temperaturze zwyczajnej wynosi *ca* 17000 kal. na cząsteczkę, t. j. 127000 kaloryj dużych na 2000 *kg*. Na podgrzanie do 300° przy cieple właściwem 0,081 potrzeba 49600 kal., t. j. 176000 kal. razem. Przy podgrzewaniu masy z zewnątrz i przedmuchiwaniu wewnątrz parą, z uwzględnieniem regeneracji ciepła kondenzacji użytej pary można przyjąć 70% wydajności ciepła, czyli zapotrzebowanie wyniesie 235000 kal. lub *ca* 40 *kg* węgla o 6000 kal.

Ponieważ ceny salmiaku są od cen węglanu amonowego na rynku światowym około 5% wyższe, licząc na ilości równoważne, można powiedzieć, że chlor chlorku potasu jest tu przeprowadzony w formie równie wartościową, jak chlor elektrolityczny w chlorku bielącym. Zależy rzeczywiście od wielu okoliczności, która forma związanego chlorku jest cenniejsza. W obecnych warunkach u nas chlor w podchlorynie przedstawiałby zapewne większą wartość ze względu na wielkie zapotrzebowanie przemysłu tkackiego.

Do kosztów metody ołowianej należałoby jeszcze doliczyć straty ołowiu. Z powodu trudnej rozpuszczalności, wchodzących w grę soli ołowiu, będą one jednak minimalne, wydzielony zaś z ługu PbS łatwo daje się przemienić na $PbSO_4$ i PbO. Zużycie siarczku nie wchodzi w rachubę, Na_2S przechodzi bowiem w równowartościowy $NaOH$. Uzupełnienie straconego CO_2 nie przedstawia przy danych warunkach produkcji żadnych trudności.

Z zestawienia widać, że metoda Scheelego zastosowana do otrzymywania ługu potasowego jest zdolna do współzawodnictwa z metodą elektrolityczną, jeżeli regenerowanie tlenku ołowiu odbywa się zapomocą węglanu amonu przez $PbCO_3$, przy równoczesnem zużytkowaniu chloru do wiązania NH_3 na salmiak.

Streszczając rezultaty pracy Berla i Austerweila i moich doświadczeń można powiedzieć, że: według Berla i Austerweila chlorek sodowy daje się przeprowadzić zapomocą PbO na ług sodowy o koncentracji *ca* 66 *gr* w litrze przy temp. pokojowej, podczas, gdy przy wyższej temperaturze równowaga jest znacznie mniej korzystna.

Z moich doświadczeń wynika, że chlorek potasowy zachowuje się podobnie jak sodowy, przyczym zależność stanu równowagi dla temperatury pokojowej daje się przedstawić równaniem:

$$k = \frac{KOH}{KCl} = \frac{1}{0{,}422 + 0{,}074\,[OH]} - 1$$

W temperaturze pokojowej można osiągnąć w najlepszym razie stężenie 112 *gr* KOH w litrze. Tlenku ołowiu nie można regenerować z tlenochlorku mlekiem wapiennem ani wodą wapienną, z powodu ogromnych ilości wody, któremi musiałoby się operować. Również zapomocą kwasu węglowego i węglanu wapnia, regeneracja nie przedstawiałaby się korzystnie. Natomiast prowadzi do celu wymiana tlenochlorku ołowiu z węglanem amonowym w obecności nadmiaru kwasu węglowego na salmiak i węglan ołowiu, z którego następnie po podgrzaniu do 300° C, można zapomocą pary przegrzanej wypędzić CO_2 i otrzymać z powrotem tlenek ołowiu.

Przy zastosowaniu tego ostatniego sposobu regeneracji PbO, opisana metoda jest zdatną do zastosowania w technice.

INŻ. MICHAŁ NIKIEL.

NOWY APARAT DO OZNACZANIA GĘSTOŚCI GAZÓW.

Do oznaczania gęstości gazów służą liczne aparaty, zbudowane na zasadzie podanej przez Bunsena, a mianowicie polegające na mierzeniu czasu wypływu równych objętości gazu badanego i jakiegoś gazu podstawowego (np. powietrza), przy jednakowych warunkach temperatury i ciśnienia.

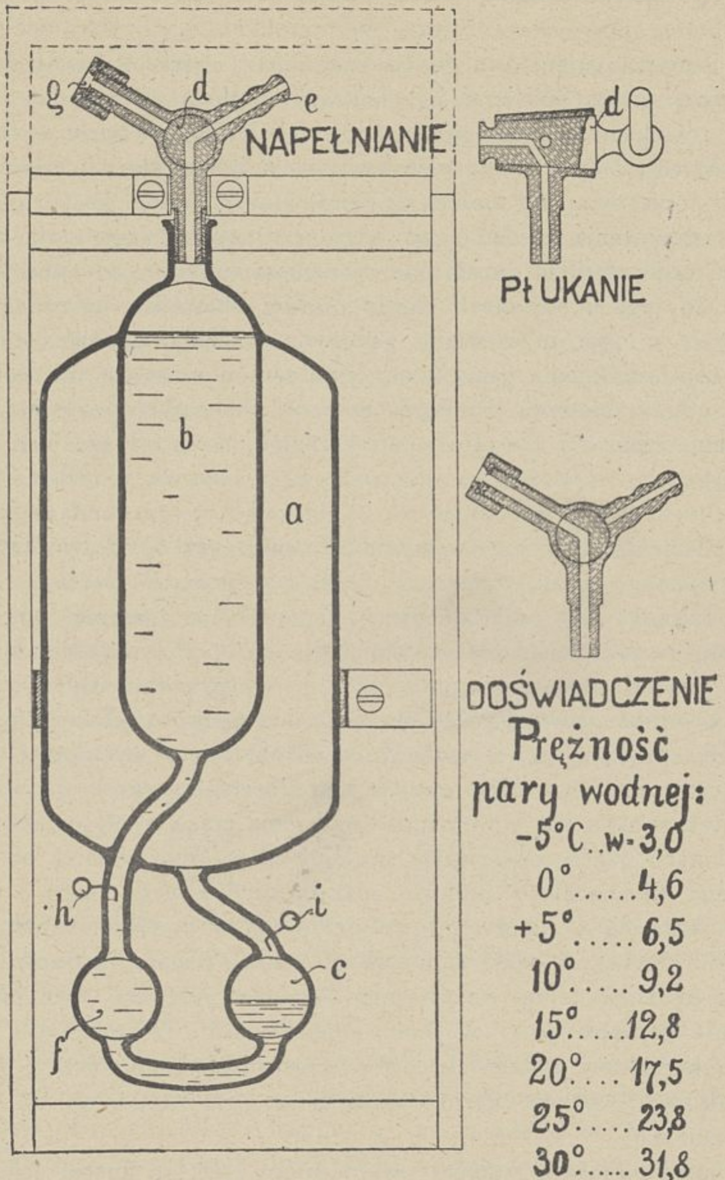
Niżej opisany aparat opiera się również na tej samej zasadzie. Nowością jest tu zastosowanie zamkniętego naczynia, napełnionego stale powietrzem lub innym odpowiednim gazem pod ciśnieniem wyższem od atmosferycznego. Naczynie to jest połączone z dolną częścią zbiornika, przeznaczonego na badany gaz, a obie przestrzenie gazowe przedziela stosowna ciecz (woda, rtęć lub t. p.). Ciśnienie gazu w naczyniu zamkniętym jest tak dobrane, aby wówczas, gdy w zbiorniku przeznaczonym na pomieszczenie próbki badanego gazu, panuje ciśnienie równe atmosferycznemu, ciecz oddzielająca obie przestrzenie gazowe, wypełniała prawie całkowicie zbiornik przeznaczony na gaz badany. Przez otwór, znajdujący się w zbiorniku na gaz badany, wprowadza się pod pewnem ciśnieniem (wyższem od panującego w naczyniu zamkniętem) próbkę badanego gazu, przez co ciecz, wypełniająca pierwotnie zbiornik, zostaje wyciśnięta do połączonego z nim naczynia zamkniętego, wywołując tam dalszą zwyżkę ciśnienia zamkniętego gazu. Po napełnieniu zbiornika badanym gazem, można go połączyć z małym otworem (dyszą), komunikującym z powietrzem zewnętrznem, przyczem następuje wypchnięcie próbki gazu ze zbiornika przez dyszę, wywołane naciskiem cieczy wyciskanej z zamkniętego naczynia przez sprężony gaz, w nim się znajdujący.

W ten sposób ma się możność mierzenia czasu wypływu równych objętości badanych gazów, obserwując poziomy cieczy oddzielającej oba naczynia. Konstrukcja ta umożliwia budowę aparatu bardzo wygodnego o wyjątkowo małych rozmiarach i nieczułego na przypadki w podróży. Aparat taki jest stale gotów do użycia i daje mimo swych małych rozmiarów bardzo dokładne wyniki, a to dzięki temu, że średnie ciśnienie badanego gazu podczas doświadczenia przenosi o $^1/_6$ ciśnienie atmosferyczne (a zatem o 1·5 *m* słupa wody). Aparat ten nadaje się do przeprowadzania pomiarów w różnych miejscowościach, co jest bardzo ważnem w wielu razach np. dla przemysłu gazów ziemnych.

Na niżej podanym rysunku uwidoczniony jest ten aparat schematycznie w 1:2 jego naturalnej wielkości.

Naczynie szklane, które przedstawia jedyną część aparatu, mogącą uledz uszkodzeniu, spoczywa bezpiecznie w celowo zbudowanej skrzynce z drzewa twardego. Również do tej skrzynki silnie przyśrubowany, a zapomocą gumki w szyjce tego naczynia szczelnie osadzony jest kurek metalowy. Nie naryso-

wana pompka balonikowa ssąco-tłocząca, zwieszająca się luźnie z oliwki kurka, ma miejsce w zamkniętej skrzynce obok naczynia szklanego.



Aparat wysyła się zwłaszcza w zimie nie napełniony cieczą. Jako ciecz może służyć zależnie od celu woda, wodny roztwór soli kuchennej, gliceryny i t. p. albo rtęć. Napełniamy za pomocą pomki przy odpowiednio ustawionym trzonie kurka taką ilością cieczy, aby wypełniała przestrzeń (b) prawie zupełnie (aż do znaku niżej szyjki) oraz dolną połowę kulki (c).

Takie ustawienie się poziomów cieczy uzyskujemy łatwo wtłaczając pompką do aparatu powietrze tak długo, aż cała ciecz a za nią jeszcze pewna objętość powietrza przejdzie do przestrzeni (a). Jeżeli teraz połączymy naczynie z dyszą (g), to ciśnienie panujące nad cieczą w przestrzeni (a) wypchnie powoli ciecze do przestrzeni (b), a nadmiar wtłoczonego tam popoprzednio powietrza przejdzie następnie w formie baniek. Przez lekkie nachylenie całego aparaciku, wypuszczamy jeszcze tyle baniek, aby ciecz wróciła do połowy kulki (c).

W takim stanie aparat jest gotów do użycia: Po ustawieniu kurka (d) tak, by oliwka (e) była połączona z naczyniem (b) wpychamy zapomocą pompki balonikowej powietrze lub gaz do tego naczynia. Ciecz wchodzi do przestrzeni (a), wywołując tam zwiększenie ciśnienia. Gdy górna połowa kulki (f) jest wolną od cieczy, przestajemy dociskać gaz, przestawiamy kurek na dyszę (g) i mierzymy sekundnikiem czas, jaki upłynie od chwili przejścia powierzchni cieczy przez markę (h) do chwili przejścia powierzchni cieczy przez markę (i).

Jeżeli w miejscu marek (h), (i) są wtopione druty platynowe, można pomiar czasu uskutecznić automatycznie zapomocą prądu elektrycznego sekundnikiem, opisanym w czasopiśmie „Metan“, rocznik 1917, str. 16.

Przy końcu dociskania, należy uważać, by ani powietrza, ani badanego gazu nie wprowadzić do przestrzeni (a), gdyż to zmieniłoby ciśnienia podczas doświadczenia w sposób nieokreślony, a temsamem warunki w jakich pomiary się dokonuje, nie byłyby jednakowe.

Trzon kurka (d) posiada jeszcze wiercenie do bezpośredniego połączenia przestrzeni (b) z zewnętrznem powietrzem z ominięciem wylotów (e) i (g), a to celem szybkiego wypłukania resztek gazu z poprzedniego doświadczenia.

Aby doświadczenia były całkiem dokładne, musi aparat przyjąć temperaturę otoczenia. Zmiany temperatury w aparacie ujawniają się z wielką dokładnością przez różny stan cieczy w kulce (c), na końcu doświadczenia, względnie przy nie zatamowanym wypływie gazu z przestrzeni (b) do otaczającego powietrza.

Drugim równie ważnym warunkiem dokładnych pomiarów jest zupełna szczelność aparatu. Jeżeli napełnimy aparat powietrzem tak, aby jeden poziom cieczy znajdował się w rurce nad kulką (f) i kurek zamkniemy, wtenczas przy szczelnym aparacie, poziom ten nie powinien się podnosić. Uszczelnienie z rurki gumowej między szyjką szklanego naczynia a kurkiem, prawie nigdy niezawodzi. Kurek zaś uszczelniamy, smarując go od czasu do czasu odpowiednią masą. Jako bardzo dobrą do tego celu okazała się masa, sporządzona z równych części łoju i sproszkowanego grafitu. Uszczelnia ona dobrze, a zarazem powoduje lekki chód kurka.

Gęstość s gazu w stosunku do powietrza, otrzymujemy ze wzoru:

$$s = \left(\frac{G}{P}\right)^2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

jeżeli G oznacza czas wypływu gazu
a P „ „ „ powietrza.

Jeżeli jako ciecz używamy wody lub wodnych roztworów soli, to możemy wynik ten poprawić według wzoru:

$$s_0 = s + Kw\,(s - 1)\text{[1]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

w którym oznacza:

K stałą aparatu na każdym aparacie podaną, a wahającą się w granicach 0,00065 do 0,00075;

w prężność pary wodnej przy temperuturze doświadczenia w milimetrach słupa rtęci;

s gęstość gazu wyliczoną ze wzoru (1);

s_0 gęstość suchego gazu w stosunku do suchego powietrza.

Tabelka obok rysunku podaje prężność pary wodnej w granicach temperatur, w jakich pomiary bywają zwykle wykonywane.

Poprawka na suchy gaz jest stosunkowo bardzo mała i dochodzi w wyjątkowych wypadkach do:

$$Kw\,(s - 1) = \pm\, 0{,}01\, s$$

zazwyczaj jednak bywa mniejsza od $\pm\, 0{,}003\, s$.

Z TOWARZYSTW NAUKOWYCH I ZAWODOWYCH.

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE. (ODDZIAŁ WARSZAWSKI).

Posiedzenie z dnia 17 listopada 1921. A. Chrząszczewska. *„Studja z dziedziny związków tiofenowych"*.

I. Podano następujące tłumaczenie przebiegu reakcji otrzymywania homologów tiofenu z soli sodowych kwasów alkylobursztynowych i γ-ketokwasów działaniem trójsiarczku fosforu:

Pomiędzy solami kwasów wymienionych i trójsiarczkiem fosforu zachodzi reakcja wymiany tlenu na siarkę, skutkiem czego powstają nietrwałe sole tiokwasów, które wydzielając siarczek sodu, przechodzą w tiobezwodniki odpowiednich kwasów, a te redukują się trójsiarczkiem fosforu lub trójtlenkiem fosforu tworząc związki tiofenowe.

II. Wskazano sposoby otrzymywania i własności: B- fenylotiofenu, B- tolylotiofenu, B-p-tolylotiofenu, B-p-metoksyfenylotiofenu; mono-nitro-B-fenylotiofenu, mono-nitro-a-fenylotiofenu, mono-nitro-a-tiotolenu, mono-amino-B-fenylotiofenu i jego soli.

---

[1]) Porównaj „Przegląd Gazowniczy", rocznik 1921, str. 119.

III. Wskazano, że równolegle z pracą badania sposobów otrzymywania i własności związków tiofenowych badano sposoby otrzymywania, i własności wielu produktów wyjściowych, ze względu na to, że one nie były dotąd znane. Więc otrzymano i zbadano:

Para-toluilidenomalonjan etylowy, p-oksybenzylidenomalonjan etylowy, p-metoksybenzylidenomalonjan etylowy, kwas p-oksybenzylidenomalonowy, kwas p-toluilidenomalonowy, kwas p-tolylobursztynowy, kwas p-oksyfenylobursztynowy, kwas parametoksyfenylobursztynowy.

Eksperymentalną część pracy wykonano w Kijowie w laboratorjum chemji organicznej Wyższych Żeńskich Kursów.

Posiedzenie z dnia 1 grudnia 1921. W. Świętosławski. *„O rozmieszczeniu wartościowości w atomie"*.

Autor postawił dwie hipotezy dotyczące rozmieszczenia wartościowości w atomie. Według pierwszej hipotezy rozmieszczenie wartościowości w atomie zmienia się w zależności od rodzaju utworzonych wiązań atomowych, jak też od wpływu grup atomowych i rodników znajdujących się w cząsteczce. Według drugiej hipotezy podobieństwo w rozmieszczeniu wartościowości pociąga za sobą podobieństwo własności fizyko-chemicznych związków. W świetle przyjętych hipotez została rozpatrzona przypuszczalna budowa cząsteczek tlenu, azotu oraz najprostszych związków węgla, tlenu i azotu z wodorem. Analogja w rozmieszczeniu wartościowości węgla, tlenu i azotu w acetylenie, etylenie, wodzie utlenionej, hydrazynie i azobenzolu doprowadziła autora do powzięcia próby przybliżonego obliczenia ciepła tworzenia cząsteczek azotu i tlenu z wolnych atomów. Mianowicie:

$$2\ (O) = O_2 + 390 \text{ Kilokaloryj}$$
$$2\ (N) = N_2 + 556 \quad \text{„}$$

Punktem wyjścia w tych obliczeniach było ciepło tworzenie wiązania atomowego $(C - C) = 137{,}5$ Kkal, podane w roku 1919 przez K. Fajansa, gdyby więc z czasem liczba ta uległa zmianie, zmieniłyby się odpowiednio wartości ciepła tworzenia cząsteczek azotu i tlenu.

A. Dorabialska. *„Badania termochemiczne nad oksymami"*.

Referentka podaje ogólne wyniki swych prac termochemicznych, wykonanych w Pracowni Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej. Prace te miały na celu termochemiczne zbadanie kilku ketoksymów, w szczególności metylofenyloketoksymu i estru etylowego kwasu izonitrozoacetooctowego.

Szereg odpowiednich pomiarów pozwala stwierdzić, że w warunkach, w jakich normalnie odbywa się stereoizomeryzacja aldoksymów, t. j. pod działaniem *HCl* w roztworze eterowym, metylofenyloketoksym stereoizomeryzacji nie podlega.

Badania estru etylowego kwasu izonitrozoacetooctowego wykazały, iż związek ten występuje w dwóch stereoizomerycznych odmianach, z których jedna (a-forma) posiada zdolność tworzenia wodzianu. Trzy te ciała tworzą izomorfne mieszaniny krystaliczne, których skład można badać na drodze termochemicznej.

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE. (ODDZIAŁ LWOWSKI).

Posiedzenia z dnia 28 listopada 1921 i 12 grudnia 1921 r. (wspólne z Sekcją Lwowską Polskiego Towarzystwa Fizycznego). St. Loria. *„Kwantowa teorja seryj widmowych"*.

Prelegent dał odpowiedź na pytanie: czy model atomu wprowadzony do fizyki przez Rutherforda może zdać wiernie i ściśle sprawę z empirycznych praw stwierdzonych w nauce o liniowych widmach-pierwiastków?

W wykładzie pierwszym przypomniano przedewszystkiem metody porządkowania

linij widmowych w serje, scharakteryzowano szczegółowo serje widma wodorowego (Serje Lymana, Balmera i Bergmanna), zilustrowano sprawność empirycznej formuły Balmera-Rydberga i zwrócono uwagę na strukturę poszczególnych linij (dublety w serji Balmera). Następnie omówiono znaczenie symbolicznych formuł serjowych, zaproponowanych przez Rydberga i Ritza dla widm pierwiastków cięższych niż wodór (typy *HS; NSI; NSII; BS*), streszczono zawarte w tych formułach prawa i zanalizowano treść „zasady kombinacji", podanej przez Ritza. Z kolei przedyskutowano prawa zależności widma liniowego od fizykalnych warunków emissji a w szczególności wpływ, jaki na widmo wywierają silne pola magnetyczne (efekt Zeemana) oraz silne pola elektryczne (efekt Starka). Reasumując wyniki analizy doświadczalnego materjału stwierdzono, że mimo znamiennych regularności i prawidłowości, jakoto wspólna dla wszystkich seryj stała Rydberga, zasada kombinacji i jej użyteczność, liczba Rungego, prawo Paschena i Bacha i t. p.) odpowiedź na pytanie co nam widma powiedzieć mogą o wewnętrznym ustroju atomów była niedostateczna. Brak było przewodniej idei teoretycznej. Nie zdołał jej dać dawniejszy model Thomsona a próba użycia do tego celu modelu Rutherforda natrafiała zrazu na poważne trudności: Tkwiły one w tem, że model Rutherforda, pojęty ze stanowiska klasycznej mechaniki, maxwellowskiej elekrodynamiki i undulacyjnej optyki, nie mógł zdać sprawy ani z trwałości atomu wodoru, ani z jego typowo liniowego widma. O ileby bowiem w układzie elektronowym proponowanym przez Rutherforda miały panować prawa klasycznej mechaniki i maxwellowskiej elektrodynamiki, układ ten musiałby utracić całkowicie energię skutkiem promieniowania w ciągu biljonowej części sekundy a promieniowanie to zawierałoby wszystkie fale widma ciągłego.

Omówienie nowych założeń oraz wyników teorji Bohra i jego następców (Sommerfeld), Epsteei, Schwarzschild, Planck i inni) poświęcony był wykład drugi.

Prelegent wyłożył przedewszystkiem założenia, jakie Bohr przyjmuje, zanalizował ich treść w zastosowaniu do prostego przykładu wodoru i scharakteryzował rolę, jaką w tych założeniach odgrywa „quantum działania h".

Przeciwstawiwszy następnie stanowisko, jakie wobec procesu powstawania widm zajmuje nowa teorja, dawnemu poglądowi optyki klasycznej, rozważał prelegent cechy widma wodorowego, jakiegoby z punktu widzenia założeń Bohra oczekiwać należało i porównał je z właściwościami widma znanego z obserwacji. Porównanie to wykazuje zgodność teorji z doświadczeniem w granicach błędów pomiaru i upoważnia do szeregu wniosków, tłumaczących między innemi fizykalne znaczenie uniwersalnej stałej Rydberga, wielką liczbę linij Bamerowskich w widmach emissyjnych pewnych gwiazd a nieznaczną stosunkowo ich liczbę w rurkach Geisslera i t. p.

Zwiększenie dokładności rachunków Bohra doprowadziło do wykrycia różnic między stałą Rydberga w serji wodorowej a wartością tej stałej w widmie zjonizowanego helu. Na podstawie tych wyników teoretycznych można było ustalić, że tz. serje Fowlera oraz Pickeringa mylnie dotychczas przypisywano wodorowi, ponieważ pochodzą one od zjonizowanego helu. Kontrola doświadczalna wszystkich płynących stąd wniosków teorji Bohra potwierdziła w zupełności jego przewidywania (prace Evansa 1914, Paschena 1914, Paschena i Bartelsa 1916).

W dalszym ciągu przedstawił referent zasady uogólnienia teorji przez Sommerfelda i pokazał jak dzięki uwzględnieniu możliwości eliptycznego ruchu elektronów dookoła jądra oraz zależności masy elektronów od ich prędkości, można zdać wiernie sprawę ze wszystkich szczegółów ustroju poszczególnych linij (dubletów w wodorze, tryplelów w helu) stanowiących serje.

Wkońcu wyłożył prelegent myśl przewodnią nowszych prac Bohra i jego ucznia Kramersa, którzy dzięki t. zw. „zasadzie odpowiedniości“ zdołali objaśnić szczegółowo niemal wszystkie własności efektów Starka i Zeemana, oraz utorowali drogę do teoretycznego ujęcia mechanizmu, powstawania różnych typów seryj w widmach pierwiastków o cięższych i bardziej skomplikowanych atomach niż atomy wodoru.

ZWIĄZEK ZAWODOWY WIELKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO PAŃSTWA POLSKIEGO.

Sprawozdanie za okres od 1 kwietnia do 31 grudnia 1921 r. Różnorodność polskiego przemysłu chemicznego, rozproszenie fabryk po całym kraju, bez większych skupień lokalnych, oraz fakt istnienia bardo wielu drobnych wytwórni chemicznych nie posiadających wyraźnych wspólnych interesów z wielkiemi przedsiębiorstwami — oto szereg przyczyn, które przez długie lata oddziaływały hamująco przy wszelkich usiłowaniach zrzeszenia się przemysłu chemicznego. Potrzeba takiego zrzeszenia, była jednakże odczuwana oddawna i niejednokrotnie poruszana na zebraniach i w prasie fachowej. Istnienie przy Towarzystwie Przemysłowców Królestwa Polskiego grupy chemicznej, o szczupłym zakresie działania, mogło, w pewnej mierze tylko, zadośćuczynić potrzebom organizacyjnym w tej, tak młodej jeszcze, lecz tak ważnej gałęzi wytwórczości rodzimej. Jesienią 1920 roku, wśród grona przemysłowców chemicznych powstał projekt utworzenia Związku, któryby zjednoczył, przedewszystkiem, większe przedsiębiorstwa chemiczne, wchodząc, jako odrębna organizacja w skład Centralnego Związku Polskiego Przemysłu, Górnictwa, Handlu i Finansów.

Opracowany z tą myślą przewodnią statut Związku Zawodowego Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego, został zatwierdzony przez p. Ministra Spraw Wewnętrznych w dniu 31 stycznia 1921 roku, a w dniu 19 marca 1921 roku odbyło się zebranie organizacyjne Związku, z udziałem przedstawicieli 22 przedsiębiorstw chemicznych. Zebranie nakreśliło w najogólniejszych granicach program działalności Związku w najbliższej przyszłości, ustaliło wysokość tymczasowych składek, wybrało władze Związku, oraz udzieliło Zarządowi dyrektyw, tyczących się powołania Dyrektora i wynajęcia lokalu dla Związku.

Władze Związku są następujące, zarząd: Jan Kozłowski, Prezes Związku; Dr. Józef Landau, Vice-Prezes Związku; Marjan Lewandowski; Inż. Włodzimierz Płużański; Inż. Zygmunt Toeplitz; Dr. Józef Zawadzki; Inż. Feliks Wiślicki; Inż. Edward Natanson; Dr. Cyryl Ratajski.

Komisja rewizyjna: Inż. Czesław Świerczewski; Inż. Henryk Karpiński; Dr. J. Adler.

Biuro Związku: Prof. Edmund Trepka, Dyrektor; Inż. Wiktor Sommer, Vice-Dyrektor.

Biuro Związku rozpoczęło czynności z dniem 1 kwietnia 1921 r., zatrudniając oprócz dyrektora — jedną tylko biuralistkę. Nawał pracy skłonił Zarząd do powołania od 1 września 1921 r. jeszcze jednego pracownika, w charakterze zastępcy dyrektora Związku.

Działalność Związku rozwijała się w ramach, przewidzianych przez Statut, zmierzając w kierunku popierania polskiego przemysłu chemicznego, oraz reprezentacji i obrony jego interesów, zarówno z punktu widzenia zrzeszonych wytwórni, jak i ogólno-krajowego.

Wszystkie ważniejsze sprawy były dyskutowane i poddawane decyzji na posiedzeniach Zarządu, ktćre odbywały się dwa razy miesięcznie. Ogółem w zakresie sprawozdawczym Zarząd zbierał się 18 razy. Oprócz tego, również 2 razy na mie-

siąc miały miejsca posiedzenia prezydjum Zarządu, w składzie prezesa, wice-prezesa i Dyrektora Związku, mające na celu wspólne omówienie spraw, niecierpiących zwłoki; posiedzeń prezydjum odbyło się w okresie sprawozdawczym 17.

W samym początku swej działalności, Biuro Związku rozesłało do swych członków zwięzłą ankietę, dotyczącą zasadniczych danych o działalności każdego przedsiębiorstwa. Odpowiedzi dały wyczerpujący materjał statystyczny, niezmiernie cenny dla normalnej pracy biura.

Ze swej strony biuro Związku rozsyłało do wszystkich członków 2 razy na miesiąc cyrkularze, w których były poruszane wszystkie sprawy bieżące, związane mniej lub więcej ściśle z aktualnemi zagadnieniami świata przemysłowo-chemicznego. Cyrkularze znajdowały żywy oddźwięk, wśród zrzeszonych, czego dowodem były bardzo liczne zapytania członków, życzących sobie otrzymania szczegółowych informacyj, tyczących się poruszanych w streszczeniu spraw.

Niezależnie od cyrkularzy, Związek starał się informować członków we wszystkich mogących wzbudzić zainteresowanie dziedzinach, odpowiadając wyczerpująco na otrzymane zapytania w sprawach celnych, podatkowych, taryfowych, akcyzowych, komunikacyjnych, robotniczych, patentowych, prawnych, technicznych, naukowych, handlowych, statystycznych i innych.

Związek Zawodowy Wielkiego Przemystu Chemicznego Państwa Polskiego brał udział przez swych delegatów w pracach Centralnego Związku, dostarczając wszelakich wiadomości w zakresie wytwórczości, obrotu i spożycia chemikalji, nawzajem korzystając z informacyj, komunikowanych przez centralną organizację. We wszystkich sprawach, w których autorytet lub kompetencja Centralnego Związku mogły odegrać dodatnią rolę, Związek Wielkiego Przemysłu Chemicznego odwoływał się do interwencji dyrektorów lub współpracowników Centralnego Związku, zawsze znajdując u nich skuteczną pomoc albo radę. Vice-prezes, oraz Dyrektor Związku byli członkami Rady Centralnego Związku i stale brali udzial w odbywających się co miesiąc posiedzeniach Rady, oraz innych zebraniach, zwoływanych przez Centralny Związek.

Związek Wielkiego Przemysłu Chemicznego, w osobach członków zarządu, dyrektora, lub jego zastępcy, brał udział w pracach i obradach następujących organizacyj: Rada Przemysłowo-Handlowa przy Min. Przemysłu i Handlu, Komitet Celny, Państwowa Rada Chemiczna, Państwowy Urząd Węglowy (Komitet Węglowy), Urząd Statystyczny, Komisja dla spraw akcyzy spirytusowej, Komisja Komunikacyjna Centralnego Związku, Komitet Przemysłowy Centralnego Związku P. P. G. H. i F. przy Min. Spraw Wojskowych.

We wszystkich wymienionych organizacjach, oraz na wszelkich specjalnie zwoływanych przez odnośne Ministerstwa naradach, przedstawiciele Związku stawali w obronie przemysłu chemicznego, wyjaśniając jego stanowisko i uzasadniając potrzeby.

Związek, działając w myśl statutu, stale informował Ministerstwa o wszelkich potrzebach przemysłu chemicznego. Zwłaszcza z Departamentem Przemysłowym, Ministerstwa Przemysłu i Handlu współpraca była nader ścisła.

Ze spraw natury ogólniejszej Związek Wielkiego Przem. Chem. zajmował się rewindykacją, wywiezionego do Niemiec i Rosji mienia fabryk chemicznych, składając odpowiednie memorjały do Głównego Urzędu Likwidacyjnego i Komisji Rewindykacyjnej.

Pertraktacjami z robotniczemi organizacjami w sprawach warunków pracy, Związek nie zajmował się prawie wcale, co jest zrozumiałe, ze względu na wielkie zróżniczkowanie płac i różnorodność charakteru pracy, w poszczególnych przedsiębiorstwach chemicznych. Natomiast, co do warunków pracy w zrzeszonych fabrykach,

Związek zbierał szczegółowe dane statystyczne, komunikując takowe na żądanie zainteresowanym członkom. W jednym tylko sporadycznym wypadku Związek pośredniczył w załatwianiu zatargu warszawskich fabryk chemiczno-farmaceutycznych ze związkiem robotniczym, delegując swych przedstawicieli na konferencję do Inspektora Pracy.

Związek poświęcił wiele pracy, ażeby ułatwić członkom nabywanie węgla krajowego i górnośląskiego. Zwłaszcza w okresach ostrego głodu węglowego, który dawał się odczuwać parokrotnie w ciągu roku 1921, Związkowi udało się, dzięki usilnym staraniom, otrzymać przydziały węgla i zaopatrzyć weń najbardziej potrzebujące przedsiębiorstwa. Biuro Związku studjowało również sprawy nabywania saletry, siarki, balonów szklanych, worków oraz chemikalji, wytwarzanych na G. Śląsku.

Interwencja Związku, w dwuch konkretnych wypadkach, pomogła do uwolnienia od rekwizycji lokalów fabrycznych, należących do członków.

W łonie Związku powstała grupa zawodowa przetwórczo-smołowa, która wyłoniła komisję wykonawczą w osobach pp. C. Świerczewskiego (przewodniczącego), J. Arnolda i M. Holtorfa. Grupa odbyła szereg posiedzeń, na których poruszano nader aktualne zagadnienia tyczące się tej gałęzi przemysłu chemicznego, między innemi sprawę wspólnego nabywania produktów górnośląskich, oraz projekt zorganizowania wspólnej fabryki półproduktów.

W niektórych sprawach Zarząd Związku zwoływał zebrania członków, szczególnie zainteresowanych w pewnej kwestji, n. p. zebranie fabryk działu kwasowo-superfosfatowego, działu chemiczno-farmaceutycznego i innych.

Związek starał się ułatwić swym członkom zadanie wystawienia na Targach Poznańskich i na Targach Wschodnich we Lwowie. W tym celu Związek przeprowadzał korespondencję z Zarządami Targów, prosząc o wydzielenie okazów przemysłu chemicznego w oddzielną grupę i udzielenie jej specjalnego miejsca. Pomimo usilnych starań, dezyderaty Związku nie były w dostatecznej mierze uwzględnione. Na Targu w Poznaniu członek Zarządu Związku, inż. W. Płużański, oraz Dyrektor Związku wygłosili w sali uniwersyteckiej odczyty na temat „Rozwój przemysłu chemicznego, jako warunek istnienia Państwa Polskiego".

W czasie Targów Wschodnich odbyło się w sali Polskiego Banku Krajowego zebranie członków Związku, obecnych we Lwowie, z udziałem przedstawicieli władz państwowych, nauki, techniki i finansów. Na zebraniu, któremu przewodniczył prof. Niementowski, oprócz zobrazowania dotychczasowej działalności Związku, poruszono cały szereg spraw ważnych dla przemysłu chemicznego, między innemi projekt, aby Państwowa Rada Chemiczna opinjowała w sprawie potrzeby lub zbyteczności powstawania nowych przedsiębiorstw chemicznych.

W czasie Targów Lwowskich pp. Kwiatkowski i Płużański wygłosili w Towarzystwie Politechnicznem odczyty na temat planowej rozbudowy przemysłu chemicznego w Polsce.

Związek Zawodowy Wielkiego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego komunikował się stale z Izbami Handlowemi Amerykańsko-Polską, Francusko-Polską i Austrjacko-Polską.

Związek nie ograniczał swej działalności tylko do obrony interesów materjalnych swych członków, lecz w myśl swego ogólnego programu starał się uwzględnić również momenty społeczne.

W czasie walki o przyłączenie polskich okręgów G. Śląska, Związek rozwinął wytężoną działalność, podkreślając zapoznawany poprzednio argument: wzajemnego uzupełnienia się Polski z G. Śląskiem, właśnie w zakresie wytwórczości i spożycia produktów chemicznych.

Związek w sprawach górnośląskich zwracał się wielokrotnie do Ministerstwa Spraw zagranicznych w drodze osobistych interwencyj i składanych memorjałów. Staraniem Związku zostało opracowane i wydrukowane kilka artykułów w sprawie górnośląskiej w prasie fachowej francuskiej i włoskiej.

Z prasy krajowej organem publikującym komunikaty Związku jest lwowskie czasopismo „Przemysł Chemiczny".

Kwestje oparte na przesłankach natury ekonomicznej, Związek oświetla w artykułach, umieszczanych w „Przeglądzie Gospodarczym". Niektóre sprawy bieżące były poruszane na łamach prasy codziennej.

Związek udzielił w czerwcu 1921 r. Polskiemu Towarzystwu Chemicznemu subsydjum, w wysokości 25.000 Mp., pragnąc umożliwić powyższej istytucji wysłanie delegata na międzynarodową konferencję chemiczną w Brukseli.

Biuro próbowało również w miarę możności, spełniać swe zadanie w zakresie pośrednictwa pracy. Wprawdzie zaofiarowanie posad było niewielkie, lecz w każdem razie bardzo liczny zastęp chemików został dokładnie poinformowany o warunkach pracy i o widokach w poszczególnych gałęziach wytwórczości chemicznej.

Biuro Związku zajmowało się także wyszukiwaniem praktyk wakacyjnych dla studentów politechniki w fabrykach związkowych.

Sprawie tej poświęcono dużo uwagi, starając się skierować do fabryk tych studentów, którzy bądź przez zdradzane upodobania w pewnym kierunku, bądź przez wyróżniające się zdolności, specjalnie na to zasługiwali.

Zarząd Związku stwierdza z głębokiem zadowoleniem, że działalność Związku spotykała całkowite zrozumienie i poparcie zarówno wśród członków, jak i wśród przedstawicieli instytucyj państwowych i szerszych sfer naszego społeczeństwa.

To poparcie jest rękojmią dalszego rozwoju Związku, który powinien ogarniać coraz szerszy zakres pracy. Jeżeli działalność Związku w ciągu miesięcy sprawozdawczych nie we wszystkich kierunkach odpowiedziała oczekiwaniom, to przyczyna leżała przedewszystkiem w trudnościach finansowych, nie pozwalających na lepszą organizację, a także w ogólnych warunkach życia naszego kraju, zaznaczających się częstemi przesileniami, zarówno politecznemi, jak i gospodarczemi.

Lista członków należących do Związku Zawodowego Przemysłu Chemicznego Państwa Polskiego na dz. 1 stycznia 1922 r.:

1) „Azot" Spółka Akc. w Borach, poczta Jaworzno, Małopolska; 2) Tow. Akc. Zakładów Chemicznych „Strem", Tarchomin pod Warszawą, Chojny p. Łodzią, Strzemieszyce, Zawiercie, zarząd: Warszawawa, Mazowiecka 7; 3) Fabr. Sztucznych Nawozów I Galic. T-wa Akc. dla Przemysłu Chemicznego, Lwów, zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7; 4) Sp. Akc. Fabryk Żelatyny i Kleju „Żelatyna", Winnica p. Jabłonną, zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7; 5) Tow. Akc. Fabryki Przetworów Chemicznych „Rędziny", Rudniki, st. kol. Warsz. Wied.; 6) Przemysłowe T-wo Przetworów Tłuszczowych „Saturnja", Warszawa-Praga, zarząd: Królewska 6; 7) T-wo Akc. Fabryk Chemicznych i Huty Szklanej „Kijewski, Scholtze i Ska", Warszawa, Smolna 36; 8) Polskie Zakład. Chem. „Nitrat" Sp. Akc., Tomaszów-Mazowiecki, zarząd: Warszawa, Czerniakowska 199; 9) Tow. Akc. Tomaszowskiej Fabr. Sztucznego Jedwabiu, Tomaszów-Mazowiecki, zarząd: Warszawa, Mazowiecka 7; 10) Warsz. Tow. Akc. ,,Motor", Oddział Farmaceutyczny, Warszawa, Marszałkowska 23; 11) Tow. Akc. ,,Elektryczność", Ząbkowice, zarząd: Warszawa Czackiego 18; 12) Zakłady ,,Solvay w Polsce" T. z. O. P., Podgórze p. Kraków, Mątwy p. Inowrocław, zarząd: Warszawa, Czackiego 14; 13) Sp. Akc. Polskie Towarzystwo Gazownicze, Hajnówka, Zarząd: Warszawa, Plac Napoleona 3; 14) I. Krajowa Chemiczna Przetwórnia Drzewa, Radom; 15) Radomska Fabryka Chemiczna, Radom;

16) Fabryka Ultramaryny, Farb i Przetworów Chemicznych „J. Setzer i Werner“, Warszawa, zarząd: Solec 39; 17) Zakłady Chemiczne „Grodzisk“ Sp. Akc. Warszawa, zarząd: Ceglana 11; 18) Sp. Akc. Fabryki Chemicznej „Radocha“, Sosnowiec, zarząd: Warszawa, Sienkiewicza 2; 19) Tow. Akc. Pabjanickiej Fabryki Papieru Rob. Saenger, Włocławek, zarząd: Warszawa, Długa 28; 20) „Przemysł Chemiczny w Polsce“, Sp. Akc., Zgierz; 21) Warsz. Tow. Akc. Handlu Towarami Aptecznemi, dawniej Zjednoczeni Aptekarze „Ludwik Spiess i Syn“, Tarchomin pod Warszawą, Warszawa, zarząd: Daniłowiczowska 16; 22) Kaliska Fabryka Chemiczna Sp. Akc. zarząd: Łódzka 18; 23) Pabjanickie Tow. Akc. Przemysłu Chemicznego, Pabjanice; 24) Fabr. Chem. „Wola Krzysztoporska“, Wola Krzysztoporska p. Piotrkowem; 25) Fabryka Produktów Chemicznych „Liban“ Tow. Akc., Podgórze p. Krakowem: 26) Sieleckie Zakłady Chemiczne, Warszawa; 27) Pruszkowska Fabr. Ultramaryny Sommer i Nower, Pruszków; 28) Bydgoska Fabryka Przetworów Chemicznych, Bydgoszcz, Gdańska 75 d.; 29) Dr. Roman May, Chem. Fabr. Tow. Akc., Lubań i Starołęka, zarząd: Poznań, Pl. Nowomiejski 4; 30) Tow. Fabryk Chemicznych „Zagłębie“ Sp. Akc., Zawiercie, zarząd: Warszawa, Chmielna 25; 31) Polska Spółka Akc., „Kauczuk“, Bydgoszcz, zarząd: Warszawa, Chmielna 9, m. 10.

ZAGRANICZNY TARG CHEMICZNY.

Ceny w Anglji podano za brytyjskie jednostki wagi, mianowicie: *ton* = 1016 *kg*; *cwt* = 50 *kg*; *lb* = 453 *g*; uncja = 0 *kg* 0283495.

Skróty: *ton* = tona ang.; *cwt* = centnar ang.; *lb* = funt ang.; **b.** = biały; **leczn.** = leczniczy; **raf.** = rafinowany; **sur.** = surowy; **ż.** = żółty.

Metale:

Nazwa produktu	Londyn (30 stycznia)				Ceny za 100 *kg*		
					Paryż (30 stycz.)	Berlin (25 stycz.)	Hamburg (25 stycz.)
	Jednostka wagi	£	*sh*	*d*	Franki franc.	Marki niemieckie	
Antymon	*ton*	36			175	2200	1900
Cyna (Banka, Straits)					898	13900	13600
— (Detroits)	*ton*	158			898		
— (Cornouailles)	*ton*	155	15		800		
Cynk w płytach	*ton*	25	10		149·50	1700	2200
Glin	*ton*	120			650	8500	
Miedź	*ton*	65	2	6	400	5600	6000
-- elektrolityczna	*ton*	74				6523	6350
Nikiel	*ton*	180			850	12700	
Ołów	*ton*	23	2	6	135	2100	
Rtęć	*za 75 lb*	11			1700		23500
Srebro	*uncja*		2	$11^5/_8$d	29000	382500	380000
Złoto	*uncja*		97	4	820000		

Oleje i Tłuszcze:

Nazwa produktu	Londyn (30 stycznia)				Ceny za 100 *kg* Paryż (30 stycznia)	Antwerpja (26 stycznia)
	Jednostka wagi	£	*sh*	*d*	Franki franc.	Franki belgijskie
Arachisowy	*cwt*		56		215	
Bawełniany **sur.**	*cwt*		35			
Drzewny (Hankow)	*cwt*		62	5		
Kokosowy (Ceylon)	*cwt*		41		230	
— (Kochinchina)	*cwt*		46			
Kukurydzowy						202·50
Lniany	*cwt*		30	9	210	170·—
Łogowy (sezamowy)					265	357·50
Łój mieszany	*cwt*		38			
— owczy	*cwt*		42			
— wołowy	*cwt*		41	6	190	
Palmowy						
Rącznikowy (rycyn.) **leczn.**	*cwt*		55			
— I a	*cwt*		50		260	
— II a	*cwt*		45			
Rzepakowy **sur.**	*cwt*		50			
— **raf.**	*cwt*		55			
Słodlinowy (Soja)	*cwt*		33	6		
Tran angielski	*cwt*		30			
— japoński	*cwt*		30			

Bitumina, woski, żywice:

Nazwa produktu	Londyn (30 stycznia)				Ceny za 100 *kg* Paryż (30 stycznia)	Hamburg (19 stycznia)
	Jednostka wagi	£	*sh*	*d*	Franki francuskie	Mk. niem.
Cerezyna **ż.** 54—56°					600	2200
— **ż.** 58—60°						2300
— **ż.** 66—68°						3200
— **b.** 50—52°					480	2300
Kolofonium A A A	*cwt*	3	12	½	100	
Olejek terpentynowy					415	
Ozokeryt					650	
Parafina **b.** 50—52					340	1575
Wosk bitumowy (Montan)						1050
— japoński			90			7200
— karnauba						6600
Żywica amerykańska	*cwt*		14	6	55	1200